

PCT/KR 03/02571

RO/KR 23.12.2003

REC'D-31-DEC 2003

WIPO PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0047980
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 07월 14일
Date of Application JUL 14, 2003

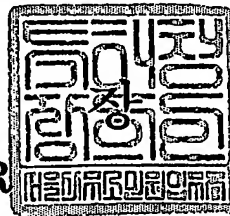
출원인 : 학교법인 서강대학교
Applicant(s) SOGANG UNIVERSITY CORPORATION



2003 년 11 월 26 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.07.14
【발명의 명칭】	고온용 양성자 전도성 고분자막과 이의 제조방법 및 이를 이용한 막-전극 어셈블리와 이를 포함하는 연료전지
【발명의 영문명칭】	High Temperature Proton Exchange Membrane Using Ionomer/Solid Proton Conductor, Preparation Method Thereof and Fuel Cell Containing the Same
【출원인】	
【명칭】	학교법인 서강대학교
【출원인코드】	2-1995-276865-1
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	2001-057823-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이희우
【성명의 영문표기】	RHEE, Hee-Woo
【주민등록번호】	550426-1109112
【우편번호】	135-090
【주소】	서울특별시 강남구 삼성동 헤청아파트 다동 403호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	송민규
【성명의 영문표기】	SONG, Min-Kyu
【주민등록번호】	700810-1470622
【우편번호】	156-831
【주소】	서울특별시 동작구 상도2동 154-12
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김영택
【성명의 영문표기】	KIM, Young-Taek

【주민등록번호】 740315-1167620
【우편번호】 487-807
【주소】 경기도 포천군 포천읍 어룡리 371-1 목화빌라 가-401호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 김기현
【성명의 영문표기】 KIM,KI-Hyun
【주민등록번호】 770107-1036817
【우편번호】 120-857
【주소】 서울특별시 서대문구 홍제3동 266-112
【국적】 KR
【공지에외적용대상증명서류의 내용】
【공개형태】 학술단체 서면발표
【공개일자】 2003.06.01
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의
한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
허상훈 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 8 면 8,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 10 항 429,000 원
【합계】 466,000 원
【감면사유】 학교
【감면후 수수료】 233,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통 2.공지에외적용대상(신규성상실의예
외, 출원시의특례)규정을 적용받 기 위한 증명서류_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 고온용 양성자 전도성 고분자막과 이의 제조방법 및 이를 이용한 막-전극 어셈블리와 이를 포함하는 연료전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 층상 구조를 갖는 금속 포스페이트의 층간에 설포알킬기 또는 설포아릴기가 삽입된 고체이온전도체가, 측쇄에 양이온 교환기를 갖는 양성자 전도성 고분자 내에 분산된 양성자 전도성 고분자막을 제조하고 이를 적용함으로써, 특히 고온에서 외부의 가압 조건 없이도 우수한 이온전도도를 유지할 수 있기 때문에 고온 및 상압 조건에서 연료전지 운전을 가능하게 하는 양성자 전도성 고분자막과 이의 제조방법, 그리고 제조된 양성자 전도성 고분자막을 이용한 막-전극 어셈블리와 이를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

【대표도】

도 6

【색인어】

연료전지, 양성자 전도성 고분자, 고체이온전도체

【명세서】

【발명의 명칭】

고온용 양성자 전도성 고분자막과 이의 제조방법 및 이를 이용한 막-전극 어셈블리와 이를 포함하는 연료전지{High Temperature Proton Exchange Membrane Using Ionomer/Solid Proton Conductor, Preparation Method Thereof and Fuel Cell Containing the Same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 양성자 전도성 고분자막 연료전지의 일반적인 구조를 간단하게 나타낸 그림이다.

도 2는 본 발명의 제조예 I-1에 따라 제조된 지르코늄 설펜페닐 포스페이트와 전구체 및 중간 물질의 FT-IR 측정 그래프이다.

도 3은 본 발명의 제조예 I-1 ~ 5에 따라 제조된 지르코늄 설펜페닐 포스페이트의 제조과정 중 첨가된 HF의 양에 따른 결정성을 나타내는 XRD 그래프이다.

도 4는 본 발명의 제조예 I-1 ~ 5에 따라 제조된 지르코늄 설펜페닐 포스페이트의 이온전도도를 F/Zr의 비율별로 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예와 비교예 1 ~ 2에 따라 제조된 양성자 전도성 고분자막의 이온 전도도를 온도에 따라서 도시한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예와 비교예 1 ~ 2에 따라 제조된 양성자 전도성 고분자막의 130℃에서 전류-전압 곡선을 도시한 그래프이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

11, 21... 양성자 전도성 고분자막 12, 22... 애노드 촉매층

13, 23... 캐소드 촉매층 14, 24... 애노드 지지층

15, 25... 캐소드 지지층 16, 26... 카본 플레이트

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<11> 본 발명은 고온용 양성자 전도성 고분자막과 이의 제조방법 및 이를 이용한 막-전극 어셈블리와 이를 포함하는 연료전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 층상 구조를 갖는 금속 포스페이트의 층간에 설포알킬기 또는 설포아릴기가 삽입된 고체이온전도체가, 측쇄에 양이온 교환기를 갖는 양성자 전도성 고분자 내에 분산된 양성자 전도성 고분자막을 제조하고 이를 적용함으로써, 특히 고온에서 외부의 가압 조건 없이도 우수한 이온전도도를 유지할 수 있기 때문에 고온 및 상압 조건에서 연료전지 운전을 가능하게 하는 양성자 전도성 고분자막과 이의 제조방법, 그리고 제조된 양성자 전도성 고분자막을 이용한 막-전극 어셈블리와 이를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

<12> 연료전지는 연료와 산화제를 전기화학적으로 반응시켜 발생하는 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 발전시스템이다. 최근에는, 환경문제, 에너지원의 고갈과 더불어 연료전지 자동차의 실용화와 더불어, 높은 에너지 효율을 가지며 고온에서 작동이 가능하면서도 신뢰성이 있는 고성능 연료전지의 개발이 절실히 요구되어 있다. 이와 함께 상기와 같은 연료

전지의 효율을 증가시키기 위하여 고온에서 사용 가능한 고분자막의 개발도 함께 요구되고 있는 실정이다.

- <13> 연료전지는 크게 고온(500 내지 700 ℃)에서 작동하는 용융탄산염 전해질형 연료전지, 200 ℃ 근방에서 작동하는 인산전해질형 연료전지, 상온 내지 약 100 ℃ 에서 작동하는 알칼리 전해질형 연료전지 및 고분자 전해질형 연료전지 등으로 구분된다.
- <14> 상기와 같은 연료전지 중에서 고분자 전해질형 연료전지는 화석 에너지를 대체할 수 있는 미래의 청정 에너지원으로서, 출력밀도 및 에너지 전환효율이 높다. 또한, 상온에서 작동가능하고 소형화 및 밀폐화가 가능하므로 무공해 자동차, 가정용 발전시스템, 이동통신장비, 의료기기, 군사용 장비, 우주사업용 장비 등의 분야에 폭넓게 사용가능하다.
- <15> 이와 같은 고분자 전해질형 연료전지는 크게 수소 가스를 연료로 사용하는 수소 이온 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC)와 액상의 메탄올을 직접 연료로 애노드에 공급하여 사용하는 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC) 등으로 구분할 수 있다.
- <16> 상기한 PEMFC는 수소와 산소의 전기화학적 반응으로부터 직류의 전기를 생산해내는 전력 생성 시스템으로서 첨부도면 도 1에 상기 PEMFC의 기본적인 구조를 도시하였다.
- <17> 즉, PEMFC는 애노드와 캐소드 사이에 양성자 전도성 고분자막(11)이 개재되어 있는 구조를 갖고 있다. 이를 구체적으로 설명하면, PEMFC는 두께가 50 내지 200 μm 이며 고체 고분자 전해질로 되어 있는 양성자 전도성 고분자막(11), 반응기체의 공급을 위한 각각의 지지층(14), (15)과 반응기체의 산화/환원반응이 일어나는 각각의 촉매층(12), (13)으로 이루어진 애노드 및 캐소드(이하, 캐소드와 애노드를 통칭하여 가스 확산 전극"이라고 함), 가스 주입용 홈

을 갖고 있으며 집전체 기능을 수행하는 카본 플레이트(16)로 구성되어 있다. PEMFC의 가스 확산 전극에서 촉매층(12), (13)은 지지층(14), (15)상부에 각각 형성되어 있으며, 이때 지지층(14), (15)은 탄소천 또는 탄소종이로 이루어져 있고, 반응기체와 양성자 전도성 고분자막(11)에 전달되는 물 및 반응 결과 생성된 물이 통과하기 쉽도록 표면처리되어 있다.

18> 상술한 바와 같은 구조를 갖는 PEMFC는 반응기체인 수소가 공급되면서 애노드에서는 산화반응이 일어나 수소 분자가 수소 이온과 전자로 전환되며, 이때 전환된 수소 이온은 상기 양성자 전도성 고분자막(11)을 거쳐 캐소드로 전달된다.

19> 캐소드에서는 산소 분자가 전자를 받아 산소 이온으로 전환되는 환원반응이 일어나며, 이때 생성된 산소 이온은 애노드로부터의 전달된 수소 이온과 반응하여 물분자로 전환된다.

20> 연료전지용 양성자 전도성 고분자막은 전기적으로는 절연체이나, 전지 작동 중에 음극으로부터 양극으로 수소 이온을 전달하는 매개체로 작용하며, 연료 기체 또는 액체와 산화제 기체를 분리하는 역할을 동시에 수행한다.

21> 따라서, 연료전지용 양성자 전도성 고분자막은 기계적 성질 및 전기화학적 안정성이 우수해야 하고, 전도막으로서의 기계적 물성, 작동 온도에서의 열적안정성, 저항을 줄이기 위한 얇은 막으로서의 제조 가능성 및 액체 함유시 팽창 효과가 적을 것 등의 요건을 충족해야 한다.

22> 현재 이러한 고분자막으로서 주사슬에 불소화 알킬렌을 가지고 있고, 불소화비닐 에테르 측쇄사슬의 말단에 설펜산기를 가지는 불소계 막이 일반적으로 사용되고 있다(예: Nafion, Dupont사 제조). 그러나, 가격이 매우 고가이므로 자동차용 연료전지에 적용하기에는 난점

이 있을 뿐만 아니라 특히 고온에서 수분의 탈수 현상으로 인한 막 저항의 증가로 전지의 운전 온도를 100 ℃ 미만으로 제한하고 있다. 현재 연료전지는 양성자 전도성 고분자막의 탈수로 인한 막내의 저항 증가로 상압조건에서는 고온운전이 불가능하며, 고온 운전이 가능하게 하려면 3 기압 이상 외부 가압이 필요한 실정이다.

<23> 따라서, 전기화학적 특성 및 열적 안정성이 우수하면서도 상술한 문제점을 보완할 수 있는 다양한 고분자 재료 및 유/무기 복합화에 관한 연구가 이루어지고 있다. 대표적인 것으로 내열성 방향족계 고분자인 폴리벤지미다졸, 폴리에테르 설펜, 폴리에테르케톤 등을 적용시킨 예를 들수 있지만 상기 방향족계 고분자들 각각은 매우 경직하여 용해시키기가 어렵기 때문에 막형태로 제조하기 곤란하다는 문제점이 있다.

<24> 또한 수분 흡수성이 높은 실리카 등의 무기물과 복합화하는 연구도 진행되고 있지만 무기물의 경우 양성자 전도도가 없거나 유기물에 비하여 상당히 낮으므로 전도도가 감소하는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<25> 이에 본 발명의 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 연구노력하였으며, 연료전지용 양성자 전도성 고분자막을 제조함에 있어서 측쇄에 양이온 교환기를 갖는 양성자 전도성 고분자에, 층상 구조를 갖는 금속 포스페이트의 층간에 설포알킬기 또는 설포아릴기가 삽입된 고체이온전도체를 분산시켜서 제막화 할 경우 전기화학적 특성 및 열적 안정성이 우수한 양성자 전도성 고분자막을 제조할 수 있음을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

<26> 따라서, 본 발명은 상온 및 고온에서 이온전도성을 지니는 고체수소이온전도체를 적용함으로써 전기화학적 특성과 기계적 특성 및 열적 안정성이 우수하고, 고온에서 사용가능한 양성자 전도성 고분자막과 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

<27> 또한, 본 발명은 상기 제조한 양성자 전도성 고분자막을 이용한 막-전극 어셈블리와 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료전지를 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<28> 본 발명은 측쇄에 양이온 교환기를 갖는 양성자 전도성 고분자 100 중량부에, 고체이온전도체 1 ~ 40 중량부가 분산된 고온용 양성자 전도성 고분자막을 특징으로 한다.

<29> 또한 본 발명은 1) 측쇄에 양이온 교환기를 갖는 양성자 전도성 고분자를 유기용매에 용해시켜 5 ~ 10 중량% 농도의 양성자 전도성 고분자 용액을 제조하는 단계; 2) 고체이온전도체를 유기용매에 분산시켜 1 ~ 40 중량% 농도의 고체이온전도체 용액을 제조하는 단계; 3) 상기 양성자 전도성 고분자 용액과 상기 고체이온전도체 용액을 혼합하되, 양성자 전도성 고분자 100 중량부에 대하여 고체이온전도체 1 ~ 40 중량부가 되도록 첨가한 혼합용액을 제조하는 단계; 및 4) 상기 혼합용액을 이용하여 고분자막을 제조하는 단계를 포함하는 고온용 양성자 전도성 고분자막의 제조방법을 또 다른 특징으로 한다.

<30> 더욱 또한 본 발명은 상기 양성자 전도성 고분자막이 적용된 연료전지용 막-전극 어셈블리와 이를 적용한 연료전지를 포함한다.

<31> 이와 같은 본 발명을 제조방법에 의거하여 상세하게 설명하면 다음과 같다.

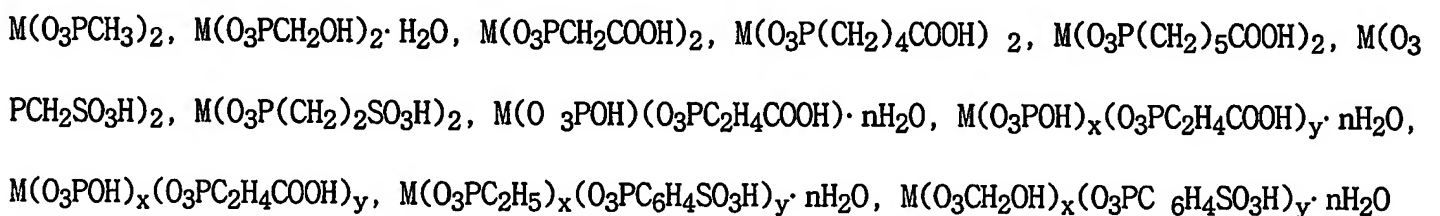
- 32> 먼저, 측쇄에 양이온 교환기를 갖는 양성자 전도성 고분자를 유기용매에 용해시켜 5 ~ 10 중량% 농도의 양성자 전도성 고분자 용액을 제조한다.
- 33> 상기 양성자 전도성 고분자의 측쇄에 결합된 양이온 교환기는 설펜산기, 카르복시산기, 인산기, 포스폰산기 및 이들의 유도체 중에서 선택된 것을 사용할 수 있다.
- 34> 본 발명에서 사용된 양성자 전도성 고분자로는 측쇄에 설펜산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기, 이들의 유도체 등을 사용할 수 있으며, 상업용으로 판매되는 양성자 전도성 고분자로는 이.아이. 듀폰 드 네무어사(E.I. Dupont de Nemours)의 상품명 나피온(Nafion?), 아사히 글래스 케이케이사(Asahi Glass KK)의 플레미온(Flemion?), 아사히 케미컬사(Asahi Chemical Industry)의 아시플렉스(Aciplex?), 술펜화된 폴리(에테르 에테르 케톤)(sulfonated-poly(ether ether ketone: s-PEEK)), 폴리 벤즈이미다졸(poly benzimidazol(PBI)) 등이 있다.
- 15> 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리디논(N-methyl-2-pyrrolidinone; NMP), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide; DMF), 디메틸 아세트아마이드(dimethyl acetamide; DMA), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 디메틸 설펜사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO), 아세톤, 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone; MEK), 테트라메틸우레아(tetramethylurea), 트리메틸포스페이트(trimethyl phosphate), 부티로락톤(butyrolactone), 이소포론(isophorone), 카르비톨 아세테이트(carbitol acetate), 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone), N-부틸 아세테이트(N-butyl acetate), 사이클로헥사논(cyclohexanone), 디아세톤 알코올(diacetone alcohol), 디이소부틸 케톤(diisobutyl ketone), 에틸아세토아세테이트(ethyl acetoacetate), 글리콜 에테르(glycol ether), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate) 및 디에틸카보네이트(diethylcarbonate) 등

중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 유기용매를 사용하여 제조하는 양성자 전도성 고분자 용액의 농도는 5 ~ 10 중량% 범위가 되도록 조절하며, 이때 상기 농도가 5 중량% 미만이면 제막시 막의 물성이 저하되는 단점이 있으며, 10 중량%를 초과하면 점도 증가로 가공성이 결여된다.

<36> 다음으로, 고체이온전도체를 유기용매에 분산시켜 5 ~ 10 중량% 농도의 고체이온전도체 용액을 제조한다.

<37> 상온 및 100 °C 이상의 고온에서 이온전도도를 유지시키기 위하여 사용되는 상기 고체이온 전도체는 층상 구조를 갖는 금속 포스페이트의 층간에 설포알킬기 또는 설포아릴기가 삽입된 것을 사용한다. 이때 상기 금속이 주기율표상 4족 금속원소를 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 Zr, Ti, Ce, Th 및 Sn 등을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 고체이온전도체가 다음 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것을 사용할 수 있다.

<38> 【화학식 1】



<39> 여기서, M은 Zr, Ti, Ce, Th 및 Sn 으로 나타내어지는 주기율표상 4족 원소이고; $x + y = 2$ 이고; n은 0 ~ 20 의 실수이다.

<40> 특히, 4족 금속으로서 지르코늄이 적용된 지르코늄 포스페이트를 적용할 경우 가장 바람직한 효과를 얻을 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 $Zr(O_3PC_2H_5)_x(O_3PC_6H_4SO_3H)_y \cdot nH_2O$ ($x + y = 2$ 이고, $y = 0.7 \sim 1$ 이며, $n = 3 \sim 12$)을 사용할 수 있다.

- <41> 본 발명에서 사용할 수 있는 고체이온전도체 중의 하나인 지르코늄 설퍼트라이오스 포스페이트는 지르코늄 포스페이트의 층간에 알킬 설퍼트라이오스기 또는 아릴 설퍼트라이오스기가 삽입된 구조를 형성한다.
- <42> 상기 지르코늄 포스페이트는 구조적으로 3개의 산소가 결합된 지르코늄 원소가 단사정계를 이루며, 사면체 자리에 위치한 포스페이트가 가교 역할을 하여 층상 구조를 이룬다. 배열된 포스페이트는 6개의 물분자가 위치할 수 있는 자리를 제공하며, 층간에 삽입된 물은 P-OH 그룹과 수소결합을 형성하여 반 데르 발스 힘에 의하여 층상 구조를 유지하게 한다. 따라서 층상구조의 지르코늄 포스페이트는 열적 특성과 내화학적 안정성이 우수하다.
- <43> 이러한 지르코늄 포스페이트의 수소 이온 전도는 주로 수화된 표면의 포스페이트에서 일어난다. 보다 구체적으로는 표면에 있는 포스페이트의 수와 상대 습도의 정도에 따라서 $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ 의 전도도를 나타낸다. 특히 무가습 상태일 경우 수소이온의 전도는 표면에서 이루어지지 않고 수소 이온이 P-OH를 호핑(hopping)하면서 이동한다. 따라서 층간 포스페이트의 거리는 220°C 이하일 경우 7.4 \AA , 220°C 이상일 경우 6.8 \AA 으로 온도가 상승하면서 전도도가 증가하기는 하나 약 10^{-6} S/cm 정도의 전도도를 나타낸다. 층간 물질이 삽입될 경우 층과 층 사이의 거리는 더 멀어지나 삽입된 물질이 수소이온을 전달하는 역할을 수행하여 지르코늄 포스페이트의 전도도가 향상된다.
- <44> 상기와 같은 고체이온전도체를 유기용매에 용해시켜 고체이온전도체 용액을 제조하는데, 이때 유기용매는 상기 양성자 전도성 고분자 용액 제조시에 사용했던 것을 사용할 수 있다.

- <45> 상기 고체이온전도체 용액은 농도가 5 ~ 10 중량%가 되도록 조절하며, 이때 상기 농도가 5 중량% 미만이면 회박용액으로 용매의 사용량이 증가하고, 10 중량%를 초과하면 분산도가 떨어진다.
- <46> 상기 양성자 전도성 고분자 용액과 상기 고체이온전도체 용액을 혼합하되, 양성자 전도성 고분자 100 중량부에 대하여 고체이온전도체 1 ~ 40 중량부가 되도록 첨가한 혼합용액을 제조한다.
- <47> 이때 상기 고체이온전도체 양이 1 중량부 미만인 경우에는 분산의 정도가 적어 전도도를 유지할 수 없기 때문에 바람직하지 않으며, 40 중량부를 초과하는 때에는 과량의 고체이온전도체 입자가 양성자 전도성 고분자막내에 분산되면, 막의 기계적 강도가 저하되는 문제점이 있기 때문에 바람직하지 않다.
- <48> 마지막으로, 상기 혼합용액을 이용하여 용액 캐스팅법이나 가열압축법을 이용하여 원하는 두께의 막으로 제조할 수 있으며, 고분자막의 두께는 30 ~ 125 μm 범위가 좋으며, 50 ~ 80 μm 범위인 경우 보다 바람직한 효과를 얻을 수 있다. 이때, 125 μm 를 초과하여 두께가 증가할수록 양성자 전도도가 감소하게 되며 상기 고분자막의 비용이 증가된다는 단점이 있으며, 30 μm 보다 얇은 두께를 사용할 경우 기계적 강도가 저하되는 등의 물성이 취약해지며, 연료의 투과 현상이 발생할 수 있다.
- <49> 즉, 상기와 같은 일련의 제조단계에 의하여 측쇄에 양이온 교환기를 갖는 양성자 전도성 고분자가 고품분 기준으로 100 중량부에 대하여 고체이온전도체가 1 ~ 40 중량부 분산되어 기계적 특성과, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성이 우수한 복합 고분자 전해질막인 고온용 양성자 전도성 고분자막을 제공할 수 있다. 이때 고체이온전도체의 분산량이 1 중량부

미만이면 수소이온의 전도 경로를 형성하지 못하고, 40 중량부를 초과하면 막의 물성을 저하시키는 문제점이 있으므로 유의하여 조절하도록 한다.

<50> 고분자 전해질 연료전지는 100 ℃ 이상 고온에서 운전할 경우 전극 촉매의 활성 및 전극의 반응속도가 증가하여 적은 양의 촉매로 전지 성능을 향상시킬 수 있으며, 고가인 백금 촉매 사용량의 감소는 연료전지의 시스템의 가격 절감 효과를 가져올 수 있다. 또한, 개질된 수소 연료에 포함되어 있는 수 PPM 정도의 탄화수소는 전극 표면에서 촉매 반응에 의해 일산화탄소로 산화하고 여기서 발생한 일산화탄소는 백금 촉매의 표면에 흡착되어 촉매를 피독시킨다. 상기한 일산화탄소의 촉매 흡착은 발열 반응이므로 고온에서 전지를 운전할 경우 소량의 탄소수소가 포함된 개질 수소 기체 사용시에도 촉매 피독 현상을 완화하여 전지의 안정적인 성능 향상을 기대할 수 있다. 외부 가압 없이 연료전지의 운전이 가능할 경우 외부 가압장치 및 가습장치를 간소화하거나 불필요하게 되어 전체 시스템의 최적화 및 가격제고에서 상당한 효과를 거둘 수 있다.

<51> 상기와 같이 제조된 본 발명의 고온용 양성자 전도성 고분자막을 적용하여 연료전지용 막-전극 어셈블리를 제조할 수 있으며, 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료전지를 제조할 수 있다.

<52> 이와 같은 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<53> 제조예 I-1 : 지르코늄 설포페닐 포스페이트 용액의 제조

- <54> 페닐포스폰산 20.2 g과 설포트리 옥사이 8.56 g을 혼합하여 180 ℃에서 24시간동안 기계적으로 혼합하여 메타-설포페닐 포스폰산을 합성한 후 과량의 물로 회석시키고, 여기에 15 % 바륨 클로라이드를 추가한 후에 여과하여 침전물을 걸러낸 다음 과량의 디메틸에테르를 넣어 미반응된 페닐 포스폰산을 추출하여 메타-설포페닐 포스폰산이 녹아 있는 수용액을 얻었다.
- <55> 지르코닐 클로라이드 17.8 g을 물 100 ml에 용해시킨 후, HF(Hydrofluoric acid)를 F/Zr=19.78 비율로 넣었다. 그 다음, 상기 정제된 메타-설포페닐 포스폰산 20 g을 과량의 인산 용액과 함께 지르코닐 클로라이드 수용액에 넣어 상온에서 1시간 정도 교반하여 지르코늄 설포페닐 포스페이트 용액을 수득하였다.
- <56> 제조예 I-2
- <57> 지르코닐 클로라이드 17.8 g을 물 100 ml에 용해시킨 후, F/Zr=13.85 비율로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 I-1과 동일한 방법으로 지르코늄 설포페닐 포스페이트 용액을 제조하였다.
- <58> 제조예 I-3
- <59> 지르코닐 클로라이드 17.8 g을 물 100 ml에 용해시킨 후, F/Zr=6.92 비율로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 I-1과 동일한 방법으로 지르코늄 설포페닐 포스페이트 용액을 제조하였다.
- <60> 제조예 I-4

<61> 지르코닐 클로라이드 17.8 g을 물 100 ml에 용해시킨 후, F/Zr=3.46 비율로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 I-1과 동일한 방법으로 지르코늄 설포페닐 포스페이트 용액을 제조하였다.

<62> 제조예 I-5

<63> 지르코닐 클로라이드 17.8 g을 물 100 ml에 용해시킨 후, F/Zr=0 비율로 조절한 것을 제외하고는 상기 제조예 I-1과 동일한 방법으로 지르코늄 설포페닐 포스페이트 용액을 제조하였다.

<64> 제조예 II : 양성자 전도성 고분자 용액 제조

<65> 나피온117(Nafion[®]117, Dupont사) 5 g을 디메틸아세트아마이드 95 ml에 용해시켜 5 중량%의 나피온 117 용액을 제조하였다.

<66> 실시예 : 고온용 양성자 전도성 고분자막의 제조

<67> 상기 제조예 II에서 제조된 양성자 전도성 고분자 용액 10 g과 상기 제조예 I- 5에서 제조된 지르코늄 설포페닐 포스페이트 용액 5 ml를 혼합하고 소니케이터를 이용하여 10 분 동안 초음파를 가한 후, 80 ℃에서 12 시간 동안 교반하여 지르코늄 설포페닐 포스페이트가 균일하게 분산된 양성자 전도성 고분자/지르코늄 설포페닐 포스페이트 혼합용액을 제조하였다.

<68> 상기와 같이 제조된 양성자 전도성 고분자/지르코늄 설포페닐 포스페이트 혼합 용액을 필름 캐스팅한 후 약 100 ℃로 유지된 오븐 내에서 4시간 동안 용매를 증발시키며 고온용 양성자 전도성 고분자막을 제조하였다.

<69> 상기 제조된 고온용 양성자 전도성 고분자막은 마이크로미터기(Mitutoyo, 측정 최소단위 0.001 mm)를 사용하여 그 두께를 측정하였으며, 측정된 두께는 약 50 μm 였다.

<70> 비교예 1

<71> 상기 제조예 II에 따라 제조된 양성자 전도성 고분자 용액 10 g에 대하여 지르코늄 포스페이트 0.02 g을 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 양성자 전도성 고분자막을 제조하였다.

<72> 비교예 2

<73> Dupont사에서 제조한 상용 나피온 117(두께= 175 μm) 양성자 전도성 고분자막을 100 ℃의 과산화수소에서 3시간동안 처리하여 표면의 오염물을 제거한 후에 다시 100 ℃의 1M 황산수용액으로 2시간동안 처리하고 탈이온수에 보관하였다

<74> 시험예 1 : FT-IR 분석

<75> 상기 제조예 I-1에서 제조된 지르코늄 설포페닐 포스페이트를 FTS-3000MX(BIO-RAD)를 이용하여 분석하고, 첨부도면 도 2에 그 결과를 나타내었으며, 도 2에서 보듯이 지르코늄 설포페닐 포스페이트가 제조되었음을 알 수 있다. 이때, 분석 조건은 다음과 같았다.

<76> 측정 파장 범위(wave number) : 4000 ~ 400 cm^{-1}

<77> 온도(temperature) : 25 $^{\circ}\text{C}$

<78> 습도(humidity) : 50 %

<79> 시험예 2 : X-선 회절분석

<80> 상기 제조예 I-1에서 제조된 지르코늄 설포페닐 포스페이트의 F/Zr 비율에 따른 결정성은 Rigaku Rad-C 4037A1 회절분석기(diffractometer)를 이용하여 측정하여 첨부도면 도 3에 그 결과를 나타내었으며, 측정 조건은 Cu-K α emission (=1.5406) 이었다. 도 3에서 F/Zr의 비율이 올라 갈수록 지르코늄 설포페닐 포스페이트의 결정성이 높아지는 것을 알 수 있다.

<81> 시험예 3 : 수소이온전도도의 측정

<82> 상기 제조예 I-1에서 제조된 지르코늄 설포페닐 포스페이트의 전도도(conductance)는 정전류 4 단자법에 의하여 측정하였다. 크기가 1 X 5cm이고 두께가 100 μm 인 펠렛을 온도 및 습도가 조절된 실내(chamber) 내에서 일정한 교류 전류를 시편의 양단에 인가하면서 시편의 중앙에서 발생하는 교류전위 차이를 측정하여 시편의 수소이온전도도를 얻었으며, 첨부도면 도 4에 그 결과를 나타내었다.

<83> 도 4에서 보듯이 지르코늄 설포페닐 포스페이트의 수소이온 전도도는 결정성이 높아질수록 높은 값을 보인다. 이는 지르코늄 설포페닐 포스페이트의 결정성이 높아지면 층간에 설포페닐 포스페이트를 매개로 하는 SO_3H 간의 거리가 짧아져 수소이온의 호핑(hopping)거리가 짧아져 수소이온의 전도도가 상승하는 것을 알 수 있다.

<84> 시험예 4 : 수소이온전도도의 측정

<85> 상기 실시예 및 비교예 1 ~ 2 에 의해 제조된 양성자 전도성 고분자막의 이온전도도는 외부 가습을 실시하지 않은 상태에서 온도를 상온에서 130 ℃까지 올리는 것을 제외하고는 시험예 3과 동일한 방법으로 측정하였으며, 그 결과는 첨부도면 도 5에 나타내었다.

<86> 도 5 에서 보듯이 나피온의 수소이온전도도는 100 ℃ 이상에서 물의 탈수 현상으로 급격히 감소한다. 지르코늄 포스페이트가 분산된 양성자 전도성 고분자막의 수소이온 전도도는 분산된 지르코늄 포스페이트의 보습효과로 인하여 100 ℃ 이상에서 전도도를 나타내고 있으나, 지르코늄 포스페이트의 전도도가 낮음으로 인하여 우수한 전도도를 유지하지 못함을 알 수 있다(비교예 1).

<87> 반면, 상온 및 고온에서도 우수한 전도도를 유지하는 지르코늄 설포페닐 포스페이트가 분산된 양성자 전도성 고분자막의 경우 130 ℃ 이상에서도 우수한 전도도를 유지하는 것을 알 수 있다(실시예).

<88> 시험예 5 : 전지 성능 측정

<89> 상기 실시예 및 비교예 1 ~ 2 에서 제조된 양성자 전도성 고분자막의 양면에 상업용 촉매전극 층을 핫-프레스 법으로 코팅하여 막-전극 어셈블리(Membrane-electrode assembly, MEA)를 각각 제조하였다.

<90> 사용된 전극은 E-TEK Inc.로부터 입수가 가능한 단일면의 ELAT[®]전극으로, 음극에는 백금-루비듐 블랙(Pt-Ru black) 촉매를 사용하였고, 양극에는 백금 블랙 촉매를 사용하였다. 상기

핫-프레스에 사용된 조건은 140 ℃에서 5분동안 약 60 kgf/cm²의 압력을 인가하는 것으로 고정하였다. 실리콘이 코팅된 유리섬유 가스켓을 막-전극 어셈블리 위, 아래에 위치시키고, 탄소 소재로 만든 집전판으로 압착 밀봉하여 단위 전지를 조립하였다.

- 1> 단위 전지 실험시 음극과 양극으로 유입되는 순수한 수소와 산소의 화학 양론비는 각각 2.0, 3.0으로 고정하였으며 유입되는 공급압은 30 psi하에서 실험하였으며, 전지의 성능을 130 ℃에서 각각 측정하여 그 결과를 첨부도면 도 6 나타내었다. 도 6에서 보듯이 실시예에 의하여 제조된 고온용 양성자 전도성 고분자막이 적용된 연료전지의 경우는 높은 전류밀도를 보이는 것을 알 수 있다. 그러나 비교예 1 ~ 2 에 의하여 제조된 양성자 전도성 고분자막이 적용된 연료전지의 경우 물의 탈수로 인한 양성자 전도성 고분자막의 저항 증가로 인하여 낮은 전류밀도를 보임을 알 수 있다.

【발명의 효과】

- 92> 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명에 따른 양성자 전도성 고분자막은 지르코늄 포스페이트의 층간에 설포페닐 포스포닉 엑시드를 삽입하여 막내에 분산시킨 간단한 공정으로 100 ℃ 이상 고온에서 전지를 운전 가능하여 종래의 고분자막에 비해서 고온에서 보다 높은 이온전도도를 유지할 수 있다. 따라서, 고온에서 전지를 운전할 경우에 전극층에 촉매 활성이 높아져 적은 양의 촉매를 사용함으로 경제적인 효과를 기대할 수 있으며, 특히 촉매 피독에 대한 저항력을 높여 전지의 장기 안정성도 향상시킬 수 있다.

- 93> 더불어, 본 발명에 따른 양성자 전도성 고분자막의 제조방법은 제조공정이 간소하므로 양산 특성이 뛰어나며 공정의 경제성을 확보할 수 있다는 장점을 가진다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

측쇄에 양이온 교환기를 갖는 양성자 전도성 고분자 100 중량부에, 고체이온전도체 1 ~ 40 중량부가 분산된 것임을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 양이온 교환기가 설펜산기, 카르복시산기, 인산기, 포스폰산기 및 이들의 유도체 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 고체이온 전도체가 층상 구조를 갖는 금속 포스페이트의 층간에 설펜알킬기 또는 설펜아틸기가 삽입된 것임을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 금속이 4족 금속인 것임을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막.

【청구항 5】

제 3 항에 있어서, 상기 고체이온전도체가 다음 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막;

[화학식 1]

$M(O_3PCH_3)_2$, $M(O_3PCH_2OH)_2 \cdot H_2O$, $M(O_3PCH_2COOH)_2$, $M(O_3P(CH_2)_4COOH)_2$, $M(O_3P(CH_2)_5COOH)_2$,
 $M(O_3PCH_2SO_3H)_2$, $M(O_3P(CH_2)_2SO_3H)_2$, $M(O_3POH)(O_3PC_2H_4COOH) \cdot nH_2O$,
 $M(O_3POH)_x(O_3PC_2H_4COOH)_y \cdot nH_2O$, $M(O_3POH)_x(O_3PC_2H_4COOH)_y$, $M(O_3PC_2H_5)_x(O_3PC_6H_4SO_3H)_y \cdot nH_2O$, $M(O_3CH_2OH)_x(O_3PC_6H_4SO_3H)_y \cdot nH_2O$

여기서, M은 Zr, Ti, Ce, Th 및 Sn 으로 나타내어지는 주기율표상 4족 원소이고; $x + y = 2$ 이고; n은 0 ~ 20 의 실수이다.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 양성자 전도성 고분자막의 두께가 30 ~ 125 μm 인 것임을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막.

【청구항 7】

1) 측쇄에 양이온 교환기를 갖는 양성자 전도성 고분자를 유기용매에 용해시켜 5 ~ 10 중량% 농도의 양성자 전도성 고분자 용액을 제조하는 단계;

2) 고체이온전도체를 유기용매에 분산시켜 5 ~ 10 중량% 농도의 고체이온전도체 용액을 제조하는 단계;

3) 상기 양성자 전도성 고분자 용액과 상기 고체이온전도체 용액을 혼합하되, 양성자 전도성 고분자 100 중량부에 대하여 고체이온전도체 1 ~ 40 중량부가 되도록 첨가한 혼합용액을 제조하는 단계; 및

4) 상기 혼합용액을 이용하여 고분자막을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막의 제조방법.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서, 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리디논(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸 아세트아미드(DMA), 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸 설펍사이드(DMSO), 아세톤, 메틸 에틸케톤(MEK), 테트라메틸우레아, 트리메틸포스페이트, 부티로락톤, 이소포론, 카르비톨 아세테이트, 메틸이소부틸케톤, N-부틸 아세테이트, 사이클로헥사논, 디아세톤 알코올, 디이소부틸 케톤, 에틸아세토아세테이트, 글리콜 에테르, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 양성자 전도성 고분자막의 제조방법.

【청구항 9】

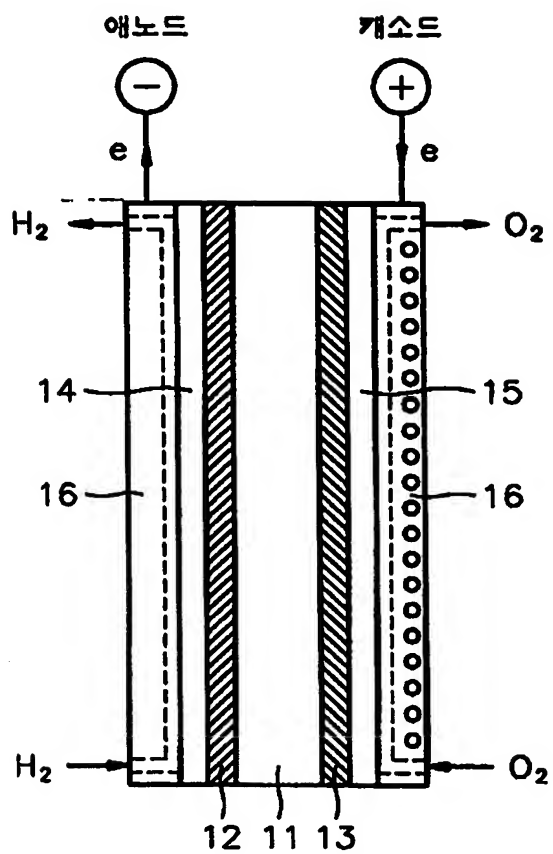
상기 청구항 1항 내지 6항 중 어느 하나의 항에 따른 양성자 전도성 고분자막이 적용된 막-전극 어셈블리.

【청구항 10】

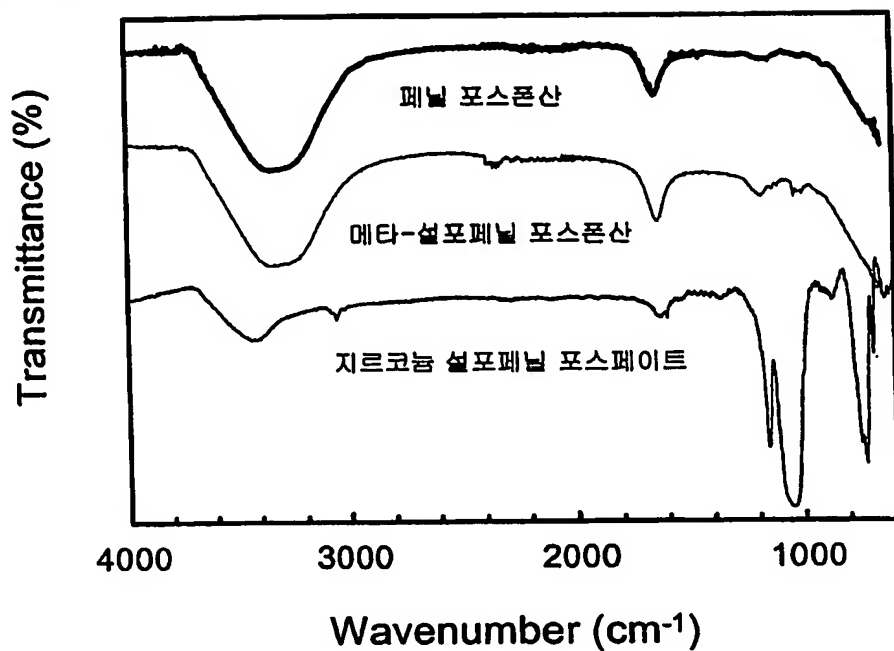
상기 청구항 9항의 막-전극 어셈블리가 적용된 연료전지.

【도면】

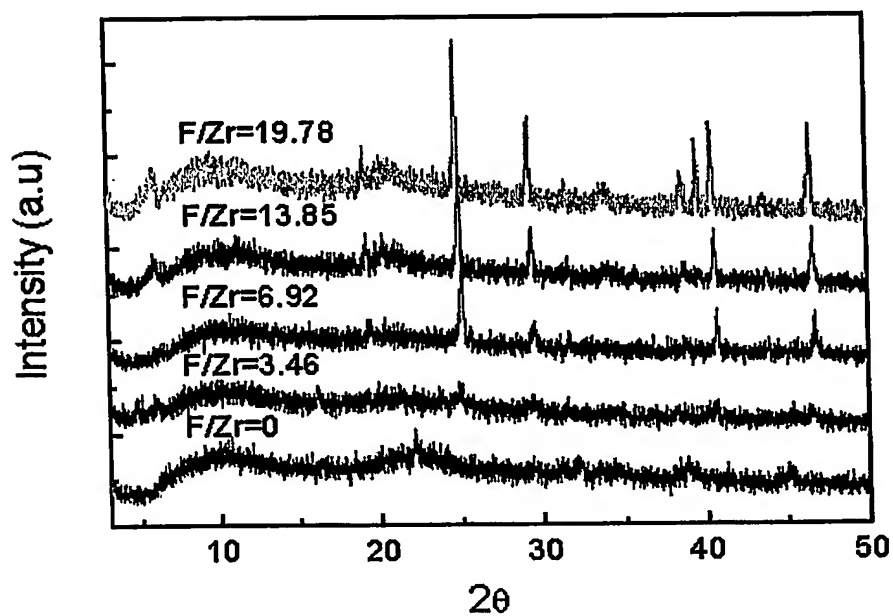
【도 1】



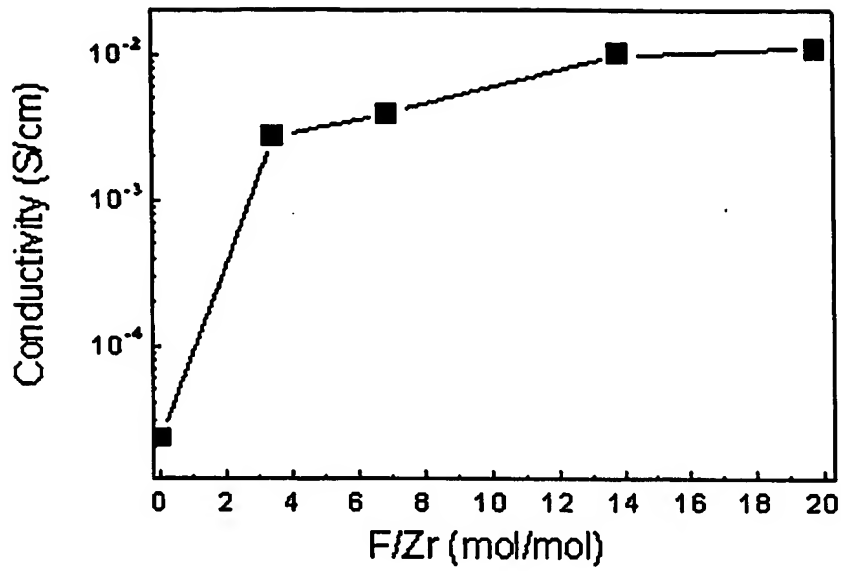
【도 2】



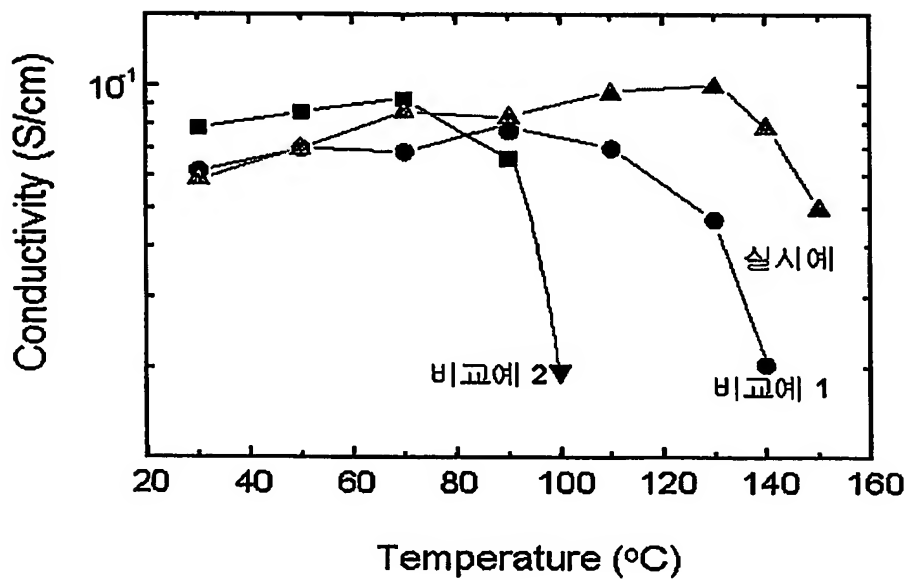
【도 3】



【표 4】



【표 5】



【도 6】

